

COMPOSITION FOR CEMENT MOLDED FORM

4. W1292-02

Patent number: JP9175848
Publication date: 1997-07-08
Inventor: YAMAMURA HIDEO; FUKUOKA MASAYUKI
Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- international: C04B24/28; C04B24/12; C04B28/02
- european:
Application number: JP19960261953 19961002
Priority number(s):

Abstract of JP9175848

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in flexural strength and water resistance, and low in water absorption, by incorporating cement with a specified amount of a specific adhesive composition.

SOLUTION: This composition is obtained by incorporating 100 pts.wt. of cement (e.g. normal Portland cement) with 1-50 pts.wt. of an one-pack adhesive composition essentially comprising 100 pts.wt. of an epoxy resin (e.g. bisphenol A-type epoxy resin) as the chief agent and 1-100 pts.wt. of a latent curing agent. The latent curing agent is pref. a master batch-type curing agent (e.g. Novacure HX: manufactured by Asahi Chemical Co., Ltd.) comprising an epoxy resin and a curing agent composed of core, a powdery amine compound having in one molecule at least one tertiary amino group but free from either primary or secondary amino group and having at least on the surface bound groups absorbing infrared rays 1630-680cm⁻¹ in wave number and bound groups absorbing infrared rays 1680-1725cm⁻¹ in wave number and shell, the reaction product from the amine compound and an epoxy compound.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-175848

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 24/28			C 0 4 B 24/28	A
24/12			24/12	A
28/02			28/02	
// (C 0 4 B 28/02				
24: 28				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-261953	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成8年(1996)10月2日	(72) 発明者	山村 英夫 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-275189	(72) 発明者	福岡 正行 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)10月24日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 セメント成形体用組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた曲げ強度を有し、かつ吸水率が小さく、耐水性に優れたセメント成形体用組成物の提供。

【解決手段】 セメント100重量部に対し、エポキシ樹脂100重量部と潜在性硬化剤1～100重量部からなる一液性接着剤組成物1～50重量部、を含有するセメント成形体用組成物。(潜在性硬化剤とは、例えば、マスターバッチ型硬化剤「ノバキュアHX-3722」(旭化成工業(株)の商標)など)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セメント100重量部に対し、(イ)主剤としてのエポキシ樹脂100重量部と、(ロ)潜在性硬化剤1～100重量部、を必須成分とする一液性接着剤組成物1～50重量部を含有することを特徴とするセメント成形体用組成物。

【請求項2】 潜在性硬化剤が、①1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有するが1級および2級アミノ基を有さず、波数 $1630\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(x)と波数 $1680\sim 1725\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(y)を少なくともその表面に有する粉末状アミン化合物をコアとし、該粉末状アミン化合物とエポキシ樹脂との反応生成物をシェルとしてなる硬化剤と、②エポキシ樹脂との混合物からなるマスターバッチ型硬化剤であることを特徴とする請求項1記載のセメント成形体用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】カーテンウォールや打込み型枠のようなPC（プレキャストコンクリート）部材において、マトリクスの高強度化を図り、部材断面を薄くすることは、部材重量の軽量化につながり、運搬・建て込み作業の省力化や構造部材（鉄骨等）の節減に寄与するところが多い。

【0002】本発明は、上記マトリクス（即ち、コンクリート、モルタル等のセメント成形体）の高強度化と同時に耐水性を付与せしめるための一液性接着剤組成物を含有するセメント成形体用組成物に関するものである。

【0003】

【従来の技術】セメントを結合材とする成形体には、セメント、水、細骨材及び粗骨材を混合して製造されるセメントコンクリート、セメント、水及び細骨材を混合して製造されるセメントモルタル、並びにセメント及び水を混合して製造されるセメントペーストがある。一般に、セメント成形体の強度は、セメント100重量部に対する水の重量部、即ち、水セメント比が小さいほど向上する。しかしながら、水セメント比が減少するに従い、セメントと水からなる混合物の流動性が低下するため、高強度の低水セメント比の成形体を製造するには、減水剤の使用や特殊な成形方法を使用する必要がある。一方、水セメント比を相当に低下させて製造されたセメント成形体でも、その中には空隙や水隙が存在するため、強度には限界がある。

【0004】そこで、この空隙や水隙に各種のポリマー類を充てんして強度を増大させようとする試みが種々なされているが、いずれも高強度化と耐水性付与を同時に満足するものは得られていない。一方、本発明者らは、従来技術にみられるように、単にポリマー類をセメント混和物（その後水和してセメント成形体となる）に混合後成形体となしたり、セメント成形体にポリマー類を含

浸させる方法では、確かに空隙等は充てんされるものの、セメント粒子同士やセメントと骨材間の接着がないことから強度の著しい向上効果はなく、かつ毛管現象等による吸水が割合生ずることから耐水性に於いても満足すべきものは得られないことを確認している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高強度かつ耐水性に優れたセメント成形体用組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を行い、上記ポリマー類の欠点に鑑み、疎水性でかつ接着性を有するエポキシ系一液性接着剤組成物を当該ポリマー類の代わりに用いることによって、当初の目的を達成しうることを見出し本発明をなすに至った。

【0007】即ち、本発明は、セメント100重量部に対し、(イ)主剤としてのエポキシ樹脂100重量部と、(ロ)潜在性硬化剤1～100重量部、を必須成分とする一液性接着剤組成物1～50重量部を含有することを特徴とするセメント成形体用組成物に関する。本発明においては、特に、潜在性硬化剤として、①1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有するが1級および2級アミノ基を有さず、波数 $1630\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(x)と波数 $1680\sim 1725\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(y)を少なくともその表面に有する粉末状アミン化合物をコアとし、該粉末状アミン化合物とエポキシ樹脂との反応生成物をシェルとしてなる硬化剤と、②エポキシ樹脂との混合物からなるマスターバッチ型硬化剤を用いることが好ましい。

【0008】本発明によれば、セメント100重量部に対し、前記の一液性接着剤組成物1～50重量部を水、骨材等とともに練り混ぜ、該混練物の養生期間中に加熱処理を施すことによって、セメント粒子間あるいはセメント／骨材間の接着を効果的に実施せしめ、かつ接着剤が空隙を充てんした状態で強固に固化するものであり、その結果、曲げ強度が高く、かつ耐水性に優れたセメント成形体を得ることができる。

【0009】以下、本発明を詳しく説明する。本発明におけるセメントとしては、建設業界で一般的に広く使用されているセメントを使用することができる。セメントの具体例としては、普通ポルトランドセメント、ホワイトセメント、早強ポルトランドセメント、超速硬セメント、中庸熟ポルトランドセメント、アルミナセメント、シリカヒュームセメント、フライアッシュセメント等が挙げられる。これらのセメントは、何れも本発明に使用することができるが、より高い効果を得るためには、アルミナセメント、早強ポルトランドセメント、シリカヒュームセメント等を使用することが好ましい。

【0010】本発明における一液性接着剤組成物は、
 (イ) 主剤としてのエポキシ樹脂100重量部と、
 (ロ) 潜在性硬化剤1~100重量部、を必須成分とするものである。ここでいう主剤としてのエポキシ樹脂は特に限定されるものではなく、平均して1分子当たり2個以上のエポキシ基を有するものであればよい。

【0011】例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシン等の多価フェノール；またはグリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル；あるいはp-オキシ安息香酸、β-オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル；あるいはフタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル；あるいは4,4'-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジリアミン化合物；さらにはエポキシ化ノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィンなどが挙げられるが、エポキシ当量が170~300程度のものが好ましい。

【0012】本発明における潜在性硬化剤とは、エポキシ樹脂の硬化剤として用いた場合、室温でのポットライフが長く、かつ、加熱することにより急速に架橋反応が進み硬化物を生成するものであり、通常市販されている潜在性硬化剤を一種又は複数種選択して使用しうる。潜在性硬化剤としては、潜在性を有するアミン化合物、もしくはアミン化合物とエポキシ化合物、イソシアネート化合物、尿素化合物との反応生成物等のアミンアダクト類、更には、これら潜在性硬化剤の表面をイソシアネート化合物や酸性化合物で処理したもの等が挙げられる。

【0013】潜在性を有するアミン化合物の例としては、以下のようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。即ち、芳香族第一アミン類、例えば、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)等；イミダゾール類、例えば、2-ヘプタデシルイミダゾール(C₁₇Z)、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリート(C₁₁ZCNS)、2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン(2-MZAZAZINE)、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド(SFZ)、2-フェニルイミダゾリウムイソシアヌレート(2PZ-OK)、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール(2P4MHZ)等；三フッ化ホウ素-アミンコンプレックス、ジシアンジアミド(DICY)及びその誘導体、例えば、o-トリルビグアニド、α-2,5-メチルビグアニド等；有機酸ヒドラジド、例えば、コハク酸ジヒドラジド(SaAD

H)、アジピン酸ジヒドラジド(AADH)等；ジアミノマレオニトリル(DAMN)とその誘導体(DAMNBZ)、メラミン及びその誘導体、例えば、ジアリルメラミン等が挙げられる。

【0014】アミンアダクト類の例として、市販されている代表的なものを以下に示すが、これらに限定されるものではない。即ち、アミン-エポキシアダクト類、例えば、「ハードナーH-3613S」(エー・シー・アール(株)の商標)、「ハードナーH-3293S」(エー・シー・アール(株)の商標)、「アミキュアPN-23」(味の素(株)の商標)、「アミキュアMY-24」(味の素(株)の商標)、「キュアダクトP-505」(四国化成工業(株)の商標)等；尿素型アダクト類、例えば、「フジキュア-FXE-1000」(富士化成工業(株)の商標)、「フジキュア-FXR-1036」(富士化成工業(株)の商標)等が挙げられる。

【0015】これら市販のアミンアダクト類は、通常、固体粉末状で提供されている。アミンアダクト類を製造する原料として用いられるアミン化合物の例としては、エポキシ基またはイソシアネート基と付加反応しうる活性水素を1分子内に1個以上有し、且つ、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基のなかから選ばれた置換基を少なくとも1分子内に1個以上有するものであれば良い。このようなアミン化合物の例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0016】即ち、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、n-プロピルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、N-メチルピペラジン等のようなアミン化合物；2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール化合物等のような、分子内に3級アミノ基を有する1級もしくは2級アミン類；2-ジメチルアミノエタノール、1-メチル-2-ジメチルアミノエタノール、1-フェノキシメチル-2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-ブトキシメチル-2-ジメチルアミノエタノール、1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-2-フェニルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-2-フェニルイミダゾール、2-(ジメチルアミノメチル)フェノ-

ル、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、N- β -ヒドロキシエチルモルホリン、2-ジメチルアミノエタンチオール、2-メルカプトピリジン、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、4-メルカプトピリジン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸、N, N-ジメチルグリシン、ニコチン酸、イソニコチン酸、ピコリン酸、N, N-ジメチルグリシンヒドラジド、N, N-ジメチルプロピオン酸ヒドラジド、ニコチン酸ヒドラジド、イソニコチン酸ヒドラジド等のような、分子内に3級アミノ基を有するアルコール類、フェノール類、チオール類、カルボン酸類、ヒドラジド類等が挙げられる。

【0017】アミンアダクト類を製造する原料として用いられるエポキシ化合物の例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。即ち、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシノール等の多価フェノールまたはグリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル；p-ヒドロキシ安息香酸、 β -ヒドロキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル；フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル；4, 4'-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノールなどから得られるグリシジルアミン化合物；さらには、エポキシ化フェノールノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィン等の多官能性エポキシ化合物や、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等の単官能性エポキシ化合物等が挙げられる。

【0018】アミンアダクト類を製造する原料として用いられるイソシアネート化合物の例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。即ち、n-ブチルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート等のような単官能イソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート等のような多官能イソシアネート化合物；さらには、これらの多官能イソシアネート化合物と活性水素化合物との反応によって得られる末端イソシアネート基含有化合物等も用いることができ、このような化合物の例としては、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの反応によって得られる末端イソシアネート基を有する付加反応物等が挙げられる。

【0019】アミンアダクト類を製造する原料として用いられる尿素化合物の例としては、尿素、リン酸尿素、シュウ酸尿素、酢酸尿素、ジアセチル尿素、ジベンゾイル尿素、トリメチル尿素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。潜在性硬化剤の形態としては、公知のものであればいずれの形態でもよいが、特に好ましいのはコアシェルタイプのマスターバッチ型硬化剤である。恐らく、硬化剤表面に存在するシェルによってセメント成形体中に存在する水の影響を受けにくく、硬化するまでの潜在性が安定に保持できることによるものと考えられる。

【0020】本発明でいうマスターバッチ型硬化剤とは、特開昭64-70523号(特公平7-5708号)公報に記載のものであり、例えば、「ノバキュアHX-3722」(旭化成工業(株)の商標)、「ノバキュアHX-3742」(旭化成工業(株)の商標)、「ノバキュアHX-3613」(旭化成工業(株)の商標)などが挙げられるが、それを構成する成分について以下に詳細に説明する。

【0021】好ましく用いられるマスターバッチ型硬化剤は、前記したような特定の硬化剤①とエポキシ樹脂②が一定の比率で、例えば、硬化剤①100重量部に対して、10~50, 000重量部のエポキシ樹脂②の比率で、混合されてなるものである。まず、硬化剤①につき詳細に説明する。

【0022】硬化剤①は、粉末状アミン化合物(A)からなるコアと、このアミン化合物(A)とエポキシ樹脂の反応生成物からなるシェルから構成されている。ここでいう粉末状アミン化合物(A)は、3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物(a)を処理して得られるものである。この3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物(a)としては、3級アミノ基を有するが、1級および2級アミノ基を有さないものであり、以下のものを挙げることができる。

(1) 分子中に一個以上の1級アミノ基を有する化合物および/または2級アミノ基を有する化合物と、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合物またはエポキシ化合物との反応生成物(a-1)；ただし、反応生成物の分子中に、1級アミノ基または2級アミノ基を有しているものは除外する。

(2) イミダゾール化合物(a-2)

反応生成物(a-1)の原料について説明する。

【0023】1分子中に1個以上の1級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族第1アミン、脂環式第1アミン、芳香族第1アミンのいずれを用いてもよい。脂肪族第1アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、

ジエチルアミノプロピルアミン等を挙げることができる。

【0024】脂環式第1アミンとしては、例えば、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、アミノエチルピペラジン等を挙げることができる。芳香族第1アミンとしては、アニリン、トルイジン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。1分子中に1個以上の2級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族第2アミン、脂環式第2アミン、芳香族第2アミン、イミダゾール化合物、イミダゾリン化合物のいずれを用いてもよい。

【0025】脂肪族第2アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等を挙げることができる。脂環式第2アミンとしては、例えば、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルピペラジン等を挙げることができる。

【0026】芳香族第2アミンとしては、例えば、ジフェニルアミン、フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミン等を挙げることができる。イミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール及びここに挙げたイミダゾール化合物のカルボン酸塩を挙げることができる。

【0027】イミダゾリン化合物としては、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン等を挙げることができる。反応生成物(a-1)の他の原料の例を以下に述べる。

カルボン酸化合物：例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、ダイマー酸等。

【0028】スルホン酸化合物：例えばエタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等。

イソシアネート化合物：例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等。

エポキシ化合物：モノエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、多価エポキシ化合物のいずれか又はそれらの混合物を用いてもよい。

【0029】モノエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、パラターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、バラキシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベン

ゾエート、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0030】ジエポキシ化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシン等の二価のフェノール化合物：またはエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の二価アルコール化合物；p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸；フタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸とエピクロロヒドリンを反応させて得られるジグリシジル化合物；3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシシクロヘキサン)カルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物を挙げることができる。

【0031】好ましいアミン化合物(a-1)は、N-メチルピペラジンあるいは、ジエチルアミノプロピルアミンとエポキシ化合物の反応生成物であり、第2アミンの活性水素原子1当量に、エポキシ化合物のエポキシ1当量を反応させて得られるものである。イミダゾール化合物(a-2)としては、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテート、イミダゾリルコハク酸、2-メチルイミダゾールコハク酸、2-エチルイミダゾールコハク酸、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール等を挙げることができる。

【0032】好ましいアミン化合物(a)として、第1又は第2アミンとエポキシ含有化合物を、アミン化合物の活性水素原子1当量に対しエポキシ化合物のエポキシ基0.8~1.2当量の割合で反応させて得られる生成物が挙げられる。これらのアミン化合物(a)の中で、硬化の容易性、貯蔵安定性が特に優れたものを得るためには、1分子中にヒドロキシル基を1個以上有するイミダゾール誘導体が好ましい。

【0033】用いられるさらに好ましいアミン化合物は、イミダゾール化合物と分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物との反応により生成する、分子中に少なくとも2個のヒドロキシル基を有する化合物である。そのようなイミダゾール誘導体としては、例えば、イミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩と、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物の付加化合物が挙げられる。使用されるイミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等とそのカルボン酸塩が挙げられる。

【0034】カルボン酸としては、酢酸、乳酸、サリチ

ル酸、安息香酸、アジピン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸等が挙げられる。また、使用される1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、*p*-キシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート、アリルグリシジルエーテル、*p*-*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のモノエポキシ化合物、あるいはエポキシ樹脂が挙げられる。

【0035】優れた硬化性、貯蔵安定性を得るためには、イミダゾール化合物として、2-メチルイミダゾールあるいは2-エチル-4-メチルイミダゾールから選ばれた一つもしくはその混合物が好ましく、また、エポキシ化合物としては、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンを反応して得られるエポキシ樹脂が最も好ましい。

【0036】このイミダゾール化合物とエポキシ化合物の付加物は、1〜5モルのイミダゾールと1〜5モルのエポキシ化合物を反応させ、従来公知の一般的方法で行うことができる。3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物(A)の平均粒径は特別に制限するものではないが、平均粒径が大きすぎる場合、硬化性を低下させたり、硬化物の機械的な物性を損なうことがある。好ましくは平均粒径50 μ を越えないものであり、これ以上平均粒径が大きくなると硬化物の物性において、耐薬品性、機械的強度の低下を招く場合がある。最適には10 μ を越えないものである。

【0037】用いられる粉末状アミン化合物(A)において、1級アミノ基または2級アミノ基を有しているものを除外する目的は、これらの基を有する化合物をエポキシ樹脂、とりわけ液状エポキシ樹脂に配合する時に、配合品の粘度が極端に高くなるのを避けるためである。前記マスターバッチ型硬化剤を構成する粉末状アミン化合物(A)中には、1630〜1680 cm^{-1} 及び1680〜1725 cm^{-1} の赤外線吸収を有する結合基(x)、(y)を有するものが好ましく用いられ、それらは、赤外分光光度計を用いて測定することができるが、フーリエ変換式赤外分光光度計を用いることにより、より詳細に解析できる。

【0038】1630〜1680 cm^{-1} の吸収を有する結合基(x)のうち、特に有用なものとして、ウレア結合を挙げることができる。1680〜1725 cm^{-1} の吸収を有する結合基(y)のうち、特に有用なものとして、ビュレット結合を挙げることができる。このウレア結合、ビュレット結合は、イソシアネート化合物と水又は1分子中に1個以上の1級アミノ基を有するアミン化合物との反応により生成される。

【0039】結合基(x)の代表であるウレア結合、及

び(y)の代表であるビュレット結合を生成するために用いられるイソシアネート化合物としては、1分子中に1個以上のイソシアネート基を有する化合物であればよいが、好ましくは1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いることである。代表的なイソシアネート化合物としては、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族トリイソシアネートを挙げることができる。

【0040】脂肪族ジイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。脂環式ジイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0041】芳香族ジイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等を挙げることができる。脂肪族トリイソシアネートの例としては、1,3,6-トリイソシアネートメチルヘキサン等を挙げることができる。

【0042】また、上記のイソシアネート化合物と1分子中に水酸基を有する化合物とのアダクト、例えば、イソシアネート化合物と α 、 ω -ジヒドロキシアルカン類との反応生成物、イソシアネート化合物とビスフェノール類との反応生成物も用いることができる。イソシアネート化合物と水との予備反応生成物も使用することができる。

【0043】結合基(x)および(y)の代表であるウレア結合またはビュレット結合を生成させるための1分子中に1個以上の1級アミノ基を有するアミン化合物としては、脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミンを使用することができる。脂肪族アミンの例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミンを挙げることができる。

【0044】脂環式アミンの例としては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン等を挙げることができる。芳香族アミンの例としては、アニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。

【0045】粉末状アミン化合物(A)において、結合基(x)および結合基(y)は、それぞれ1〜1000 meq/kg および1〜1000 meq/kg の範囲の

濃度を有していることが好ましい。結合基(x)の濃度が 1 meq/kg より低い場合には化合物(A)の機械的な強さが充分でなく、配合品の可使時間が短くなる傾向がある。

【0046】また、 1000 meq/kg より高い場合は硬化性が不十分となり、高温硬化が必要になるため実用上満足とはいえない。さらに好ましい結合基(x)の濃度範囲は $10\sim300\text{ meq/kg}$ である。結合基(y)の濃度が 1 meq/kg より低い場合は化合物(A)の機械的強さが充分でなく、配合品の可使時間が短くなる傾向がある。また、 1000 meq/kg より高くなると硬化性が不十分となり、高温硬化が必要になるため実用上満足とはいえない。さらに好ましい結合基(y)の範囲は $10\sim200\text{ meq/kg}$ である。

【0047】粉末状アミン化合物(A)として好ましいのは、結合基(x)および結合基(y)の他に、波数が $1730\sim1755\text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基(z)を有することである。この結合基(z)のうち、特に有用なものは、ウレタン結合等のカルボニル基である。このウレタン結合は、イソシアネート化合物と1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物との反応により生成される。

【0048】結合基(z)の代表であるウレタン結合を生成するために用いられる1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物としては、脂肪族飽和アルコール、脂肪族不飽和アルコール、脂環式アルコール、芳香族アルコール等のアルコール化合物；フェノール化合物を用いることができる。脂肪族飽和アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール等のモノアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類を挙げることができる。その他エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の二価アルコール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等の三価アルコール類；ペンタエリスリトール等の四価アルコール類を挙げることができる。

【0049】脂肪族不飽和アルコールとしては、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール等を挙げることができる。脂環式アルコールとしては、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等を挙げることができる。芳香族アルコールとしては、ベンジル

アルコール、シナミルアルコール等のモノアルコール類を挙げることができる。

【0050】これらのアルコールにおいては、第1級、第2級または第3級アルコールのいずれでもよい。また、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物と、1分子中に1個以上の水酸基、カルボキシル基、1級または2級アミノ基、メルカプト基を有する化合物との反応により得られる2級水酸基を1分子中に1個以上有する化合物もアルコール化合物として用いることができる。

【0051】フェノール化合物としては、石炭酸、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、チモール、ナフトール等の一価フェノール；カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF等の二価フェノール；ピロガロール、フロログルシン等の三価フェノールを挙げることができる。これら1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物として好ましいのは、二価以上の水酸基を有するアルコール化合物またはフェノール化合物である。

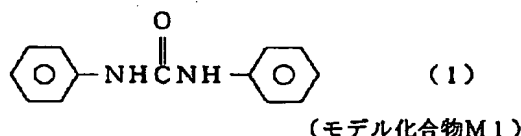
【0052】粉末状アミン化合物(A)中の結合基(z)の好ましい濃度範囲は、 $1\sim200\text{ meq/kg}$ である。結合基(z)の濃度が 1 meq/kg より低い場合には、配合品の可使時間が短くなる傾向がある。また、 200 meq/kg より高い場合は硬化性が不十分となり、高温での硬化条件が必要となるため、実用上満足とはいえない。さらに好ましい結合基(z)の濃度範囲は、 $5\sim100\text{ meq/kg}$ である。

【0053】また、結合基(x)と結合基(y)の濃度の合計に対する結合基(z)の濃度比、即ち、 $\{\text{結合基(z)} / [\text{結合基(x)} + \text{結合基(y)}]\}$ が $0.05\sim1.0$ の範囲が好ましい。濃度比が 0.05 より小さい場合には、化合物(A)の凝集力が強くなり、硬化温度を実用範囲より高めに設定する必要があり、 1.0 より大きい場合には逆に化合物(A)の凝集力が弱く、配合品の貯蔵安定性に欠け、機械的剪断力への抵抗性も低下する場合がある。

【0054】結合基(x)および結合基(y)の濃度の定量は、それぞれの結合基を有する式(1)及び(2)に示すモデル化合物と、結合基(x)および結合基(y)を有せず、かつ特異な波長の赤外線を吸収する官能基を有する標準物質を用いて、検量線を作成した後、標準物質と粉末状アミン化合物(A)を一定の比率で混合して、その混合物の赤外線の吸収強度、すなわち、 $1630\sim1680\text{ cm}^{-1}$ および $1680\sim1725\text{ cm}^{-1}$ の吸収強度を測定し、検量線から濃度を算出すればよい。標準物質の例として、2,3-ジメチル-2,3-ジシアノブタンを挙げることができ、この物質の $2220\sim2250\text{ cm}^{-1}$ に存在するシアノ基に基づく吸収強度を利用できる。

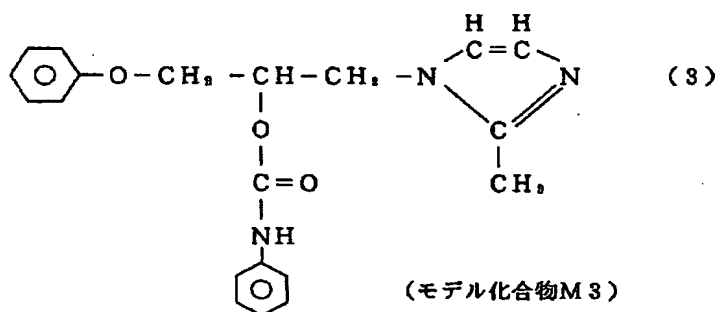
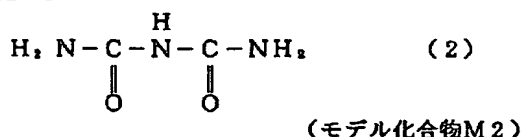
【0055】

【化1】



【0056】

【化2】



【0059】マスターバッチ型硬化剤を製造する方法として、例えばエポキシ樹脂中に3級アミノ基を有する粉末状化合物(a)を予め分散させておき、これにイソシアネート化合物を添加し、水の存在下で反応を行わしめる方法を挙げることができる。この反応によってコアの表面にシェルを形成させることができる。コアである粉末状アミン化合物(A)中の結合基(x)、(y)、(z)の濃度調節は、(i)3級アミノ基を有する化合物(a)に対する水分量、(ii)3級アミノ基を有する化合物(a)に対するイソシアネート化合物量及びイソシアネートの種類を変えることによって行うことができる。

【0060】エポキシ樹脂中に3級アミノ基を有する粉末状化合物(a)を予め分散させるには、三本ロール等の機械的剪断力を加えながら混合することが好ましい。エポキシ樹脂は、特に限定されるものではなく、平均して1分子当たり2個以上のエポキシ基を有するものであればよい。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシン等の多価フェノール；またはグリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールとエピクロロヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテル；あるいはp-オキシ安息香酸、β-オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロロヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル；あるいはフタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロロヒドリンを反応させて

【0057】また、結合基(z)の定量は、結合基(x)および結合基(y)と同様に、式(3)に示すモデル化合物と2,3-ジメチル-2,3-ジシアノブタンを用いて行うことができる。

【0058】

【化3】

得られるポリグリシジルエステル；あるいは4,4'-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等とエピクロロヒドリンを反応させて得られるグリシジルアミン化合物；さらにはエポキシ化ノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィンなどが挙げられるが、好ましくはビスフェノールAのポリグリシジルエーテルである。

【0061】本発明でいう一液性接着剤組成物は、エポキシ樹脂100重量部に前記潜在性硬化剤を1~100重量部配合する。潜在性硬化剤の配合量が1重量部より少ない場合は硬化に要する時間が長くなり、100重量部を越える場合には、一液性接着剤組成物の粘度が高く、セメント混和物と混合する場合において作業性が低下したり、セメント粒子や骨材等の表面に充分浸透せず実用的でない。好ましくは3~50重量部である。

【0062】一液性接着剤組成物を製造するうえで、エポキシ樹脂に潜在性硬化剤を予め分散させる場合、機械的剪断力を加えながら混合することが好ましいが、強い機械的剪断力が加わると潜在性が失われる場合があることから、過剰な機械的剪断力が加わらないよう工夫が必要である。本発明において、一液性接着剤組成物のセメントに対する添加量は1~50重量部とする必要があり、好ましくは5~30重量部である。添加量が1重量部に満たない場合、曲げ強度並びに耐水性の発現が不十分であり、また添加量が50重量部を超えると曲げ強度の発現が不十分となる。

【0063】本発明では、その他の添加剤として必要に応じ増量材、補強剤、着色剤等を使用することができる。増量材としては、珪砂、タルク、炭酸カルシウム、石膏、珪そう土、酸化チタン、シリカ、パーライト、マイカ等の無機質粉体等を例示することができる。補強材としては、ガラス繊維、炭素繊維、ビニロン繊維等の繊維質を例示することができる。着色剤としては、カーボンブラック、四三酸化鉄、亜鉛華等の各種無機質顔料を例示することができる。

【0064】本発明のセメント成形体用組成物は、セメント、水、その他添加剤と、一液性接着剤組成物を練り混ぜることによって得られる。加える順序は特に限定されるものではないが、添加剤として硬い粉末等と一緒に練る場合は、セメント、水、添加剤等をあらかじめ良く練り混ぜた後、一液性接着剤組成物を投入し混練するのが良い。

【0065】本発明のセメント成形体用組成物を用いて、目的の高強度かつ耐水性の成形体を得るには、上記で得た混練物を養生する間に所定の加熱処理を施すことが必要である。加熱処理はセメント粒子間、セメント／骨材間、あるいは空隙部に存在する一液性接着剤組成物を硬化させ、ひいてはセメント粒子間の接着、セメント／骨材間の接着、空隙部の充てんのために必要な操作である。

【0066】加熱条件は、一液性接着剤組成物を充分加熱硬化しうるものであれば良く、通常70℃以上の温度で1～2時間処理をすれば一液性接着剤組成物そのものは硬化する。しかしながらセメント混練物は一般に伝熱があまり良くないので、この点を考慮して加熱温度を高くする、あるいは加熱時間を長めに設定する等の配慮を施した方がよい。

【0067】加熱処理を施す時期は、セメント混練物の養生期間内であれば特に限定はしないが、混練後養生を開始してからある程度セメント水和反応が進行した段階で、加熱処理を施す方が比較的良好な結果を生む。ただ、セメントの種類や添加する水の量によっても水和反応の進行程度が違っているので一概に言えないが、養生開始後4～5時間経過した後、適当な時期に加熱処理を行えば効果的である。

【0068】

【発明の実施の形態】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。本発明において曲げ強さ及び吸水率は以下の方法で測定した。

〔曲げ強さ〕巾25mm×長さ150mm×厚さ10mmのセメント成形体を支点間距離100mm、曲げ速度5mm/分の条件で3回ずつ測定し、平均値を求めた。

〔吸水率〕JIS A6203に準じて測定した。

【0069】

【実施例1】普通ポルトランドセメント100重量部に、5号珪砂100重量部および水25重量部をJIS

R5201記載の練り混ぜ機に投入し、低速モードで1分、続いて高速モードで4分攪拌した。一方、一液性接着剤組成物として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭チバ（株）の商標「アラルダイトAER260」）100重量部に対し、マスターバッチ型硬化剤「ノバキュアHX-3722」（旭化成工業（株）の商標）を30重量部配合したもの（以下、HXと略す）を用いた。

【0070】上記のセメント混練物225重量部に対し、HXを10重量部加え、前記練り混ぜ機にて、高速モードで3分攪拌した。この混練物を20℃、65％RHの環境下に5時間放置養生した後、80℃で3時間加熱した。その後再び20℃、65％RH環境下に所定日数放置して後養生した。表1に、後養生1日、7日、および14日目の曲げ強さ、ならびに7日目、14日目の吸水率を示す。

【0071】

【実施例2】実施例1と同様にして、HXを用いたセメント混練物を得、20℃、65％RH環境下に7日放置した後、80℃で3時間加熱した。その後、再び20℃、65％RH環境下で、1日、7日後養生した時の特性を表1に示す。

【0072】

【比較例1及び2】HXを加えないこと以外は、実施例1および2と同様にしてモルタル混練物を得、養生を行った。測定した特性を表1に示す。

【0073】

【実施例3】普通ポルトランドセメント100重量部に、5号珪砂100重量部および水25重量部をJIS R5201記載の練り混ぜ機に投入し、低速モードで1分、続いて高速モードで4分攪拌した。一方、一液性接着剤組成物として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭チバ（株）の商標「アラルダイトAER260」）100重量部に対し、粉末固体分散型潜在性硬化剤「アミキュアPN-23」（味の素（株）の商標）を25重量部配合したもの（以下、PNと略す）を用いた。

【0074】上記のセメント混練物225重量部に対し、PNを10重量部加え、前記練り混ぜ機にて、高速モードで3分攪拌した。この混練物を20℃、65％RHの環境下に5時間放置養生した後、80℃で3時間加熱した。その後再び20℃、65％RH環境下に所定日数放置して後養生した。表1に、後養生1日、7日、および14日目の曲げ強さ、ならびに7日目、14日目の吸水率を示す。

【0075】

【実施例4】実施例3と同様にして、PNを用いたセメント混練物を得、20℃、65％RH環境下に7日放置した後、80℃で3時間加熱した。その後、再び20℃、65％RH環境下で、1日、7日後養生した時の特性を表1に示す。

【0076】

【実施例5】普通ポルトランドセメント100重量部に、5号珪砂100重量部および水25重量部をJIS R5201記載の練り混ぜ機に投入し、低速モードで1分、続いて高速モードで4分攪拌した。一方、一液性接着剤組成物として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭チバ（株）の商標「アラルダイトAER260」）100重量部に対し、粉末固体分散型潜在性硬化剤「フジキュアFXE-1000」（富士化成工業（株）の商標）を20重量部配合したもの（以下、FXと略す）を用いた。

【0077】上記のセメント混練物225重量部に対し、FXを10重量部加え、前記練り混ぜ機にて、高速モードで3分攪拌した。この混練物を20℃、65%RHの環境下に5時間放置養生した後、80℃で3時間加熱した。その後再び20℃、65%RH環境下に所定日数放置して後養生した。表1に、後養生1日、7日、および14日目の曲げ強さ、ならびに7日目、14日目の吸水率を示す。

【0078】

【実施例6】実施例5と同様にして、FXを用いたセメント混練物を得、20℃、65%RH環境下に7日放置した後、80℃で3時間加熱した。その後、再び20

℃、65%RH環境下で、1日、7日後養生した時の特性を表1に示す。

【0079】

【実施例7】普通ポルトランドセメントの代わりに早強セメントを用いた以外は、実施例1と同様に、混練、養生を行った。特性を表1に示す。

【0080】

【実施例8】普通ポルトランドセメントの代わりに早強セメントを用いた以外は、実施例2と同様に、混練、養生を行った。特性を表1に示す。

【0081】

【比較例3および4】EHを加えないこと以外は、実施例7および8と同様にして混練、養生を行った。測定した特性を表1に示す。

【0082】

【比較例5】一液性接着剤組成物の代わりに、「アラルダイトAER260」100重量部と、トリエチレンテトラミン12重量部からなる2液性接着剤組成物を用いた以外は、比較例3と同様に混練、養生を行った。該混練物の特性を表1に示す。

【0083】

【表1】

		曲げ強さ (Kg/cm ²)			吸水率 (%)	
		後養生日数 (日)			後養生日数 (日)	
		1	7	14	7	14
実 施 例	1	70	144	146	1.4	1.3
	2	137	160	—	1.2	—
	3	68	131	130	1.5	1.5
	4	129	157	—	1.4	—
	5	66	133	139	1.6	1.4
	6	131	152	—	1.4	—
	7	81	152	155	1.2	1.2
	8	177	178	—	1.0	—
比 較 例	1	60	97	97	5.4	5.7
	2	98	98	—	5.3	—
	3	69	112	113	5.2	4.9
	4	98	98	—	4.7	—
	5	87	108	105	5.9	5.8

【0084】

【発明の効果】本発明により、優れた曲げ強度を有し、

かつ吸水率の小さい、即ち耐水性に優れたセメント成形体を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 24:12)

103:65

111:27

111:40